

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-202307

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl.

B01J 37/02
B05D 7/22

(21)Application number : 11-008793

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.1999

(72)Inventor : KIKUCHI HIROTO

(54) METHOD AND APPARATUS FOR COATING CERAMIC MONOLITHIC SUPPORT WITH CATALYTIC SLURRY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and an apparatus for coating a ceramic monolithic support with a catalytic slurry wherein a deviation in the upper and lower sides of a coating amount can be minimized in coating the monolithic support.

SOLUTION: In the case where a monolithic support which is not coated by anything is placed and pressurized or sucked, conditions for pressure and time are previously set so that pressure is stepwise or continuously changed and so that all pressurization or suction time is made T hours, an x1 pressure is applied for initial t1 hours, an x2 pressure is generated for the next t2 hours, and an x3 pressure is generated for the succeeding t3 hours, wherein, $T=t1+t2+t3+\dots+tn(n\geq 2)$.

LEGAL STATUS.

[Date of request for examination]

31.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-202307
(P2000-202307A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-------------------------|
| B 0 1 J 37/02 | 3 0 1 | B 0 1 J 37/02 | 3 0 1 C 4 D 0 7 5 |
| B 0 5 D 7/22 | | B 0 5 D 7/22 | 3 0 1 D 4 G 0 6 9 |
| | | | E |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-8793

(22) 出願日 平成11年1月18日 (1999.1.18)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 菊地 博人

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 モノリス担体へのコーティングにおいて、コーティング量の上下での偏りを極めて小さくすることが可能な、セラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法及びその装置を提供すること。

【解決手段】 なにもコーティングしていないモノリス担体を置いて加圧もしくは吸引する場合、全体の加圧もしくは吸引時間をT時間とし、初めのt₁時間はx₁の圧力を負荷し、次のt₂時間はx₂の圧力を、次のt₃時間はx₃の圧力を生じさせるというように、圧力を段階的に、もしくは、連続的に変化するように、あらかじめ、圧力、時間条件を設定する。ここで、 $T = t_1 + t_2 + t_3 + \dots + t_n$ ($n \geq 2$) である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒スラリーをセラミックモノリス担体の内表面にコーティングする方法であって、管状通路の一方に触媒スラリーを臨ませて、一方から加圧押し込みによりコーティングする方法において、加圧時間T内に加圧力を2段階以上変化させてコーティングすることを特徴とするセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法。

【請求項2】 触媒スラリーをセラミックモノリス担体の内表面にコーティングする方法であって、管状通路の一方に触媒スラリーを臨ませて、他方側から減圧吸引によりコーティングする方法において、減圧吸引時間T内に吸引圧力を2段階以上変化させてコーティングすることを特徴とするセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法。

【請求項3】 請求項1に記載のセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法において、前記加圧力を変化させる手段として、加圧配管内にあらかじめ設定した開度通りに作動するステッピングモーター駆動のダンパーを含んでおり、加圧時間T内に、前記ステッピングモーター駆動のダンパーの開度を制御し、前記加圧力を2段階以上変化させてコーティングすることを特徴とするセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法。

【請求項4】 請求項1に記載のセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法において、前記加圧力を変化させる手段として、加圧配管側面に開閉バルブを1個以上設け、あらかじめ設定した時間に開くようにし、加圧時間T内に、前記加圧力を2段階以上変化させてコーティングすることを特徴とするセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法。

【請求項5】 請求項2に記載のセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法において、前記吸引圧力を変化させる手段として、吸引配管内にあらかじめ設定した開度通りに作動するステッピングモーター駆動のダンパーを含んでおり、減圧吸引時間T内に、前記ステッピングモーター駆動のダンパーの開度を制御し、吸引圧力を2段階以上変化させてコーティングすることを特徴とするセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法。

【請求項6】 請求項2に記載のセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法において、前記吸引圧力を変化させる手段として、吸引配管もしくは吸引槽に開閉バルブを1個以上設け、あらかじめ設定した時間に開くようにし、減圧吸引時間T内に吸引圧力を2段階以上変化させてコーティングすることを特徴とするセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックモノリス担体に触媒層を形成する方法及びその装置に関し、さらに詳細には、セラミックモノリス担体に触媒層を均一に形成する方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のセラミックモノリス担体の触媒層形成方法としては、例えば特公昭62-28695号公報に開示されているように、セラミックモノリス担体の管状通路に、触媒スラリーを真空圧力を用いて流し、触媒層を形成するものや、セラミックモノリス担体を触媒スラリーに浸漬し、触媒層を形成するものや、セラミックモノリス担体の上端に触媒スラリーを位置決めし、この触媒スラリーに圧力を加えて管状通路内を流し、触媒層を形成するものなどがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】最近では、排気ガス浄化のため、触媒層を厚くして性能を向上させる、また、多層構造にして厚くし、性能を向上させる等の方法がとられるようになってきている。

【0004】しかしながら、前記の従来の方法、例えば、セラミックモノリス担体の管状通路に、触媒スラリーを真空圧力を用いて流し、触媒層を形成するものでは、セラミックモノリス担体の触媒スラリーの入り口側と触媒スラリーの排出口側とは、触媒層の厚さが異なり、入り口側はうすく、排出口側は厚くなる、という問題がある。

【0005】同様に、セラミックモノリス担体の上端に触媒スラリーを位置決めし、この触媒スラリーに圧力を加えて管状通路内を流し、触媒層を形成するものにあっても、触媒スラリーの入り口側と触媒スラリーの排出口側とは、触媒層の厚さが異なり、入り口側はうすく、排出口側は厚くなる、という問題がある。

【0006】この触媒層厚さの不均一は、触媒性能の安定化を妨げるものであり、均一な厚さに触媒層を形成する方法の出現が望まれている。

【0007】本発明の目的は、上記の課題を解決し、均一な厚さに触媒層を形成する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、セラミックモノリス担体に触媒スラリーを塗布し、触媒層を形成するにあたり、加圧力や吸引圧力を制御し、触媒層の厚さ（量）を均一化するコーティング方法及びコーティング装置に関するものである。

【0009】本発明者らは、セラミックモノリス担体への触媒スラリーのコーティング方法についての研究の結果、加圧もしくは吸引圧力の制御により、触媒スラリーの入り口側と触媒スラリーの排出口側で、触媒層の厚さ（量）がほとんど変わらないコーティング方法を見出し

た。又、このコーティングを可能とする装置を見出し、本発明に至った。

【0010】セラミックモノリス担体の一方に触媒スラリーを印加し、加圧もしくは吸引する場合において、従来は、なにもコーティングしていないモノリス担体を置いて加圧もしくは吸引する条件で見ると、一定の圧力が一定時間負荷する方法をとっていた。この方法では、触媒スラリーがセラミックモノリス担体の通路を抜け落ちた後も一定の圧力で引こうとするため、コーティングされたスラリー（触媒層）で通路が狭くなっており、通気抵抗が大きくなり、触媒層へかかる空気の圧力も、なにもコーティングしていないモノリス担体を置いた場合に比べ上昇し、触媒層を下に押し下げる力となる。このため、触媒層は触媒スラリーの入り口側で薄く、触媒スラリーの排出口側で厚くなる。（図6（a）参照）

【0011】本発明では、触媒スラリーがセラミックモノリス担体の通路を抜け落ちた後、ただちに加圧もしくは吸引圧力を段階的に低下させる、もしくは、連続的に低下させ、加圧、吸引を終了させるものである。これによると、触媒層にかかる圧力を下げることとなり、触媒層の粘性のほうが強く、その位置に止まることが可能となり、均一な触媒層を得ることができる。（図6（b）参照）

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明によるセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法及びその装置の実施の形態を詳細に説明する。本発明は、触媒スラリーをセラミックモノリス担体の内表面にコーティングする方法であって、管状通路の一方向に触媒スラリーを臨ませて、一方向から加圧押し込みをする、あるいは、他方側から減圧吸引する技術に関する。具体的には、なにもコーティングしていないモノリス担体を置いて加圧もしくは吸引する場合、全体の加圧もしくは吸引時間をT時間とし、初めのt1時間はx1の圧力を負荷し、次のt2時間はx2の圧力を、次のt3時間はx3の圧力を生じさせるというように、圧力を段階的に、もしくは、連続的に変化するように、あらかじめ、圧力、時間条件を設定する。ここで、 $T = t_1 + t_2 + t_3 + \dots + t_n$ ($n \geq 2$) である。

【0013】以下、本発明によるセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法及びその装置の実施の形態を、実施例、比較例により具体的に説明する。

【0014】（比較例1） γ アルミナにRhを2%担持したもの82.8g、 γ アルミナにPdを3%担持したもの542.9g、 γ アルミナ72.7g、ベーマイトアルミナ29.6g、10%硝酸216g、水1072gをボールミルに入れ、90分粉碎して、固形分40%で、平均粒径3.5 μ 、粘度70cPの触媒スラリーを調製した。これに水を加え、固形分33%、粘度33c

Pの触媒スラリーとした。

【0015】なにもコーティングしていないモノリス担体（容量1.7L：楕円113cm²×15cm）を吸引槽に置き、吸引し、-260mmAqの圧力が得られるように、吸引条件を設定した。モノリス担体（容量1.7L：楕円113cm²×15cm）に上記スラリーを800g印加し、-260mmAqの圧力条件で10秒吸引し、触媒層の付いたモノリス担体を120℃で乾燥後、400℃で1時間焼成した。これにより、アルミナ系触媒が100g/Lコーティングされたモノリス担体となった。

【0016】この触媒付きモノリス担体を上中下に3等分し、これらのコーティング量を調べたところ、上部では85g/L、中間部では100g/L、下部では115g/Lであった。

【0017】（比較例2）ゼオライト810gに水540gとシリカゾル（SiO₂：20%含有）450gを加え、ボールミルで120分粉碎し、ゼオライト系触媒スラリーを調製した。このときのスラリーの固形分は50%で、平均粒径4.2 μ 、粘度32cPであった。

【0018】なにもコーティングしていないモノリス担体（容量1.3L：楕円113cm²×11.5cm）を吸引槽に置き、吸引し、-280mmAqの圧力が得られるように、吸引条件を設定した。モノリス担体（容量1.3L：楕円113cm²×11.5cm）に上記スラリーを700g印加し、-280mmAqの圧力条件で10秒吸引し、触媒層の付いたモノリス担体を120℃で乾燥後、400℃で1時間焼成した。これにより、ゼオライト系触媒が200g/Lコーティングされたモノリス担体となった。

【0019】この触媒付きモノリス担体を上中下に3等分し、これらのコーティング量を調べたところ、上部では170g/L、中間部では205g/L、下部では225g/Lであった。

【0020】（比較例3） γ アルミナにPdを3%含浸したもの421.2g、 γ アルミナ288g、ベーマイトアルミナ14.8g、水1076gをボールミルに入れ、150分粉碎して、固形分40%で、平均粒径3.0 μ 、粘度110cPの触媒スラリーを調製した。これに水を加え、固形分35%、粘度56cPの触媒スラリーとした。

【0021】なにもコーティングしていないモノリス担体（容量1.7L：楕円113cm²×15cm）を吸引槽に置き、吸引し、-260mmAqの圧力が得られるように、吸引条件を設定した。モノリス担体（容量1.7L：楕円113cm²×15cm）に上記スラリーを700g印加し、-260mmAqの圧力条件で10秒吸引し、触媒層の付いたモノリス担体を120℃で乾燥後、400℃で1時間焼成した。これにより、アルミナ系触媒が100g/Lコーティングされたモノリス

担体となった。

【0022】この触媒付きモノリス担体を上中下に3等分し、これらのコーティング量を調べたところ、上部では85 g/L、中間部では105 g/L、下部では110 g/Lであった。

【0023】（実施例1） γ アルミナにRhを2%担持したもの82.8 g、 γ アルミナにPdを3%担持したもの542.9 g、 γ アルミナ72.7 g、ペーマイトアルミナ29.6 g、10%硝酸216 g、水1072 gをボールミルに入れ、90分粉碎して、固形分40%で、平均粒径3.5 μ 、粘度70 cPの触媒スラリーを調製した。これに水を加え、固形分33%、粘度33 cPの比較例1と同様の触媒スラリーとした。

【0024】なにもコーティングしていないモノリス担体（容量1.7 L：楕円113 cm²×15 cm）を吸引槽に置き、図1に示すような吸引条件を設定した。すなわち、初めの2秒間は-260 mmAq、次の4秒間は-180 mmAq、最後の4秒間は-100 mmAqで吸引するように設定した。モノリス担体（容量1.7 L：楕円113 cm²×15 cm）に上記スラリーを800 g印加し、図1の吸引条件でコーティングを行った。この触媒層の付いたモノリス担体を120℃で乾燥後、400℃で1時間焼成した。これにより、アルミナ系触媒が100 g/Lコーティングされたモノリス担体となった。

【0025】この触媒付きモノリス担体を上中下に3等分し、これらのコーティング量を調べたところ、上部では98 g/L、中間部では100 g/L、下部では102 g/Lであった。

【0026】（実施例2）ゼオライト810 gに水540 gとシリカゾル（SiO₂：20%含有）450 gを加え、ボールミルで120分粉碎し、ゼオライト系触媒スラリーを調製した。このときのスラリーの固形分は50%で、平均粒径4.2 μ 、粘度32 cPで、比較例2と同様のスラリーである。

【0027】なにもコーティングしていないモノリス担体（容量1.3 L：楕円113 cm²×11.5 cm）を吸引槽に置き、図2に示すような吸引条件を設定した。すなわち、初めの2秒間は-280 mmAq、次の4秒間は-180 mmAq、最後の4秒間は-100 mmAqで吸引するように設定した。モノリス担体（容量1.3 L：楕円113 cm²×11.5 cm）に上記スラリーを700 g印加し、図2の吸引条件でコーティングを行った。この触媒層の付いたモノリス担体を120℃で乾燥後、400℃で1時間焼成した。これにより、ゼオライト系触媒が200 g/Lコーティングされたモノリス担体となった。

【0028】この触媒付きモノリス担体を上中下に3等分し、これらのコーティング量を調べたところ、上部では196 g/L、中間部では201 g/L、下部では2

03 g/Lであった。

【0029】（実施例3） γ アルミナにPdを3%含浸したもの421.2 g、 γ アルミナ288 g、ペーマイトアルミナ14.8 g、水1076 gをボールミルに入れ、150分粉碎して、固形分40%で、平均粒径3.0 μ 、粘度110 cPの触媒スラリーを調製した。これに水を加え、固形分35%、粘度56 cPの比較例3と同様の触媒スラリーとした。

【0030】なにもコーティングしていないモノリス担体（容量1.7 L：楕円113 cm²×15 cm）を吸引槽に置き、図3に示すような吸引条件を設定した。すなわち、初めの2秒間は-260 mmAq、次の4秒間は-180 mmAq、最後の4秒間は-100 mmAqで吸引するように設定した。モノリス担体（容量1.7 L：楕円113 cm²×15 cm）に上記スラリーを700 g印加し、図3の吸引条件でコーティングを行った。この触媒層の付いたモノリス担体を120℃で乾燥後、400℃で1時間焼成した。これにより、アルミナ系触媒が100 g/Lコーティングされたモノリス担体となった。

【0031】この触媒付きモノリス担体を上中下に3等分し、これらのコーティング量を調べたところ、上部では98.5 g/L、中間部では100 g/L、下部では101.5 g/Lであった。

【0032】（実施例4）本発明を具体化しているシステムの例として、減圧吸引でコーティングを行う装置を、図4に示す。ここで示す工程は、半自動工程であり、作業者は、初めにコーティングされるべきモノリス担体を手でシステム内に入れ、それがコーティングされた後取り出さなければならない。

【0033】本システムによって行われる工程ステップの概観は以下のようなものである。作業者は、コーティングされるべきモノリス担体をコーティング槽11に置き、メインスイッチ（ブレーカー）1、ブロワー起動スイッチ2、運転準備スイッチ4を入れる。次に、操作盤12上の操作画面9で、吸引圧力制御ダンパー（ステッピングモーターでダンパー開度を制御する）13の開度とその開度を保持する時間を入力する。この後、自動運転開始スイッチ5を入れると吸引が開始され、設定した時間になると吸引が停止される。

【0034】このときの吸引圧力と吸引時間を表したものの例が、前出の図1～図3である。この条件は、一度入力すると記憶されており、別の条件を入力するまで消えることはない。このため、同じ条件でのコーティングを繰り返し行うことができる。

【0035】作業者は、次に、モノリス担体の上部にホッパーを取り付け、この中にあらかじめ調製しておいた触媒スラリーを投入し、この後、自動運転開始スイッチ5を入れる。図1～図3に示す例のような吸引が行われ、設定時間になると吸引が停止され、コーティングが

完了する。作業者は、コーティングを終了したモノリス担体からホッパーをはずし、モノリス担体を取り出し、作業が終了する。

【0036】（実施例5）本発明を具体化しているシステムの別の例として、減圧吸引でコーティングを行う装置を、図5に示す。ここで示す工程は、半自動工程であり、作業者は、初めにコーティングされるべきモノリス担体を手でシステム内に入れ、それがコーティングされた後取り出さなければならない。

【0037】本システムによって行われる工程ステップ 10の概観は以下のようなものである。作業者は、コーティングされるべきモノリス担体をコーティング槽11に置き、メインスイッチ（ブレーカー）1、ブロワー起動スイッチ2、運転準備スイッチ4を入れる。次に、操作盤12上の操作画面9で、吸引圧力制御バルブ16、17、18を開く時間を入力する。トータルの吸引時間を入力し、この後、自動運転開始スイッチ5を入れると吸引が開始され、設定した時間になると吸引が停止される。吸引圧力制御バルブ16、17、18を開くことで、コーティング槽11に外気が吸引されるため、コーティング槽11内の圧力は低下する。このバルブの大きさ（径）や個数は、1種類だけではなく、2種類以上備えておくことが望ましい。これは、バルブの径で吸引圧が異なってくるからであり、バルブの個数が多い方が、吸引の条件を細かく変化させることができるからである。

【0038】このときの吸引圧力と吸引時間を表したものの例が、前出の図1～図3である。この条件は、一度入力すると記憶されており、別の条件を入力するまで消えることはない。このため、同じ条件でのコーティング 30を繰り返し行うことができる。

【0039】作業者は、次に、モノリス担体の上部にホッパーを取り付け、この中にあらかじめ調製しておいた触媒スラリーを投入し、この後、自動運転開始スイッチ5を入れる。図1～図3に示す例のような吸引が行われ、設定時間になると吸引が停止され、コーティングが完了する。作業者は、コーティングを終了したモノリス担体からホッパーをはずし、モノリス担体を取り出し、作業が終了する。

【0040】

* 40

* 【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、モノリス担体へのコーティングにおいて、コーティング量の上下での偏りを極めて小さくすることができるという効果が得られる。すなわち、均一な厚さの触媒を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法の実施例1の吸引条件を示す図である。

【図2】本発明によるセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法の実施例2の吸引条件を示す図である。

【図3】本発明によるセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする方法の実施例3の吸引条件を示す図である。

【図4】本発明によるセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする装置（減圧吸引）の一例を示す概観図である。

【図5】本発明によるセラミックモノリス担体に触媒スラリーをコーティングする装置（減圧吸引）の他の一例を示す概観図である。

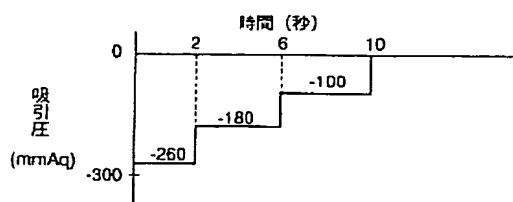
【図6】従来技術（a）及び本発明（b）による、触媒層の形成（減圧吸引の場合）を示す模式図である。

【符号の説明】

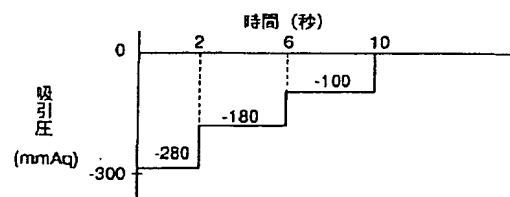
- 1 メインスイッチ（ブレーカー）
- 2 ブロワー起動スイッチ
- 3 ブロワー停止スイッチ
- 4 運転準備スイッチ
- 5 自動運転開始スイッチ
- 6 非常停止スイッチ
- 7 電源ランプ
- 8 非常停止ランプ
- 9 操作画面
- 10 負圧メーター
- 11 コーティング槽
- 12 操作盤
- 13 吸引圧力制御ダンパー
- 14 ブロワー
- 15 吸引配管

16, 17, 18 吸引圧力制御バルブ

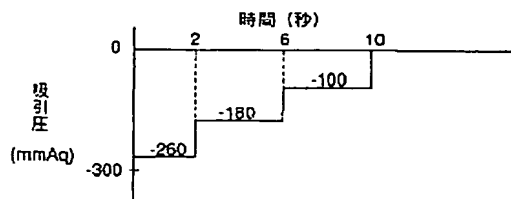
【図1】



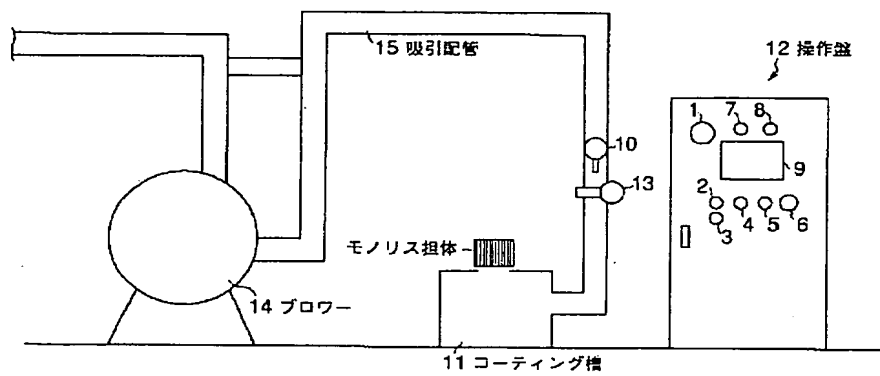
【図2】



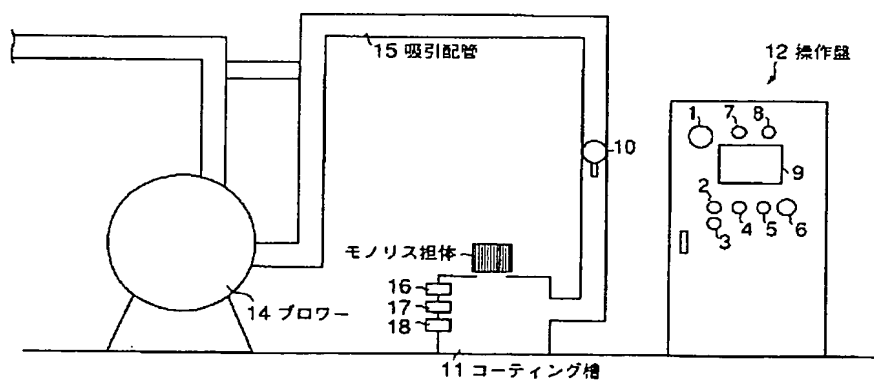
【図3】



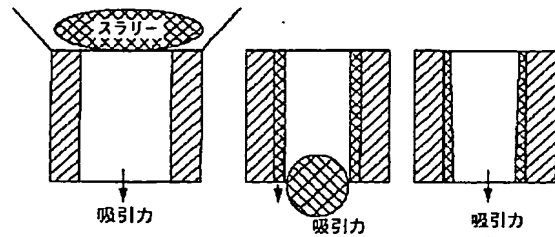
【図4】



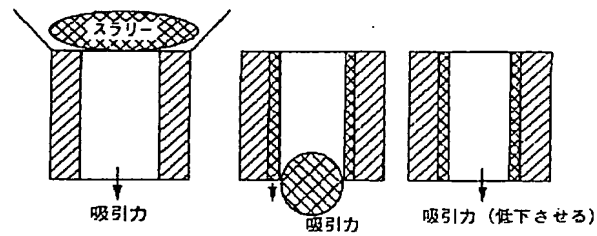
【図5】



【図6】



(a) 従来技術による触媒層の形成（減圧吸引の場合）



(b) 本発明による触媒層の形成（減圧吸引の場合）

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D075 AC04 AC95 AC96 BB24Z
 BB28Z BB56Z CA48 DA06
 DB14 DC13 EA13 EB02 EC02
 4G069 AA03 AA08 BA01B BA02B
 BA07B BB02B BC71B BC72B
 CA02 CA03 EA19 EB14Y
 EB15Y EB18Y EC22Y FA03
 FB06 FB15 FB18 FB23 FB79
 FC06